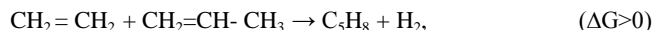


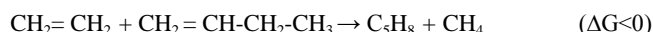
хроматографического анализа, полученного газа было установлено, что концентрация этилена значительно уменьшилась по сравнению с его количеством при использовании смеси этанола и пропилового спирта по предпологаемой нами ниже схеме механизма.

Отличие механизма взаимодействия этанола с бутанолом от взаимодействия с пропанолом, связано с тем, что в случае пропанола C_3H_8 образуется по классическому альдегидному механизму Горина, через стадию дегидрирования, а в случае бутанола сначала происходит образование олефинов (этилена и бутиленов).

Термодинамика взаимодействия этилена с пропиленом показывает (см. таблицы 1-3), что изопрен и пипериллен не образуются ($\Delta G > 0$), т.е. путь через олефины термодинамикой запрещен:



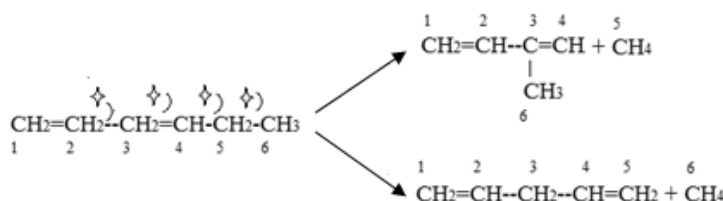
Реакция взаимодействия этилена с бутиленом, в ходе которой происходит, наряду с образованием пентадиенов и изопрена, также деметанизация (крекинг с отщеплением метана), характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса:



Экспериментально эта возможность подтверждена нами специальным кинетическим экспериментом на промышленном катализаторе К-64.

В последнем случае при взаимодействии этанола с бутанолом изопрен с пентадиеном, судя по селективности, образуется примерно в эквимолекулярных количествах.

Вполне очевидно предположить, что переходное состояние (активированный комплекс) на поверхности каталитической системы формируется двумя равновероятными путями:



Приведенная схема согласуется с правилом Марковникова, определяющим порядок отщепления атомов водорода. Более строгое доказательство предложенного механизма перегруппировок, связанных с переносом метильной группы и атомов водорода, находящихся в связи с атомами углерода в положениях 2,3,4 и 5, можно получить, с привлечением квантово-химических расчетов [2]. При этом предполагается, что ответственным за протекание целевого маршрута образования изопрена является центр, содержащий оксид магния.

В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность одновременного получения изопрена и бутадиена-1,3 исходя из бутанола и этанола и показано преимущество бутанола по сравнению с изобутанолом и пропиловым спиртом в образовании изопрена.

Литература

1. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева // Нефтехимия. 2014. Т.54. – №2. с.1-12
2. В.Ф.Третьяков, А.М.Гюльмалиев, Р.М.Талышинский, А.М.Илолов, Г.О.Эзинкво, А.Д.Будняк, Э.Р.Бабаев «Квантово-химический анализ реакций в процессе получения дивинила из этанола» Proceedings. Научные труды. 2015. №4. С. 69-74

ПРОЕКТИРОВАНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. Юркин, В. А. Бокор

Научный руководитель, доцент Н. В. Чухарева

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет, г. Томск, Россия

Современное развитие нефтяной отрасли предполагает наличие ресурсоэффективных технологий, которые базируются на технических, экономических и экологических принципах. Нарушение технологических режимов транспортировки углеводородов может привести к невосполнимым потерям природных ресурсов и нанести существенный экологический ущерб. Поэтому международные экологические стандарты ИСО 14000 предполагают повышенные виды ответственности к предприятиям, допустившим указанные нарушения [1]. Тем не менее, нефтяные компании ежегодно несут серьезные финансовые затраты, связанные с аварийными или чрезвычайными ситуациями при транспорте нефти и нефтепродуктов [2]. В связи, с вышеуказанным, возникает

необходимость в совершенствовании существующих и разработке новых эффективных и быстрореализуемых технологий локализации и утилизации нефтяных разливов.

Ежегодный объём, поступающих на утилизацию углеводородов с загрязнениями, требует развития высокоэффективных, недорогих и экологически безопасных технологий, которые базируются на различных методах разделения нефтепродуктов и их дальнейшей утилизации.

В настоящее время, существуют как зарубежные, так и Российские аналоги по очистке/утилизации нефтезагрязнений или нефтешламов. Проведённый, литературный анализ позволил, выявить наиболее востребованные технологии, разработанные российскими производителями (ООО ПКФ «Авантаж», ООО «Спецавтоком», ЗАО «РусЭкоПроект») и зарубежными производителями (ООО «Alfa laval», AG «MOG») [3-5].

Как одно из наиболее успешных решений, с точки зрения технической базы и экономической выгоды, была выбрана действующая шведская установка компании «Alfa laval», её основные характеристики представлены в таблице 1. Все расчёты были выполнены, в течение, одного месяца работы при пятидневном графике и обычной рабочей смене (восьмичасовой рабочий день), в расчётах использовались текущие цены на переработку жидкого нефтешлама, который является недорогим для переработки продуктом, с ценой, находящейся в пределах 1250 руб/м³.

Таблица 1

Характеристики установки компании «Alfa laval»

Название компании	Мощность	Цена	Производительность	Методы очистки
ООО «Alfa laval»	45 кВт	13 000 000	9 м ³ /ч	Физ-хим-био.
Цена 1 блока	Цена работы (сеть)	Цена работы (поле)	Полная прибыль	Время окупаемости
	36 956		1 800 000	7,2 мес.

Достоинствами шведского проекта являются высокое качество утилизации любых нефтепродуктов, его соответствие всем современным экологическим стандартам, высокая надёжность и гарантированная техническая поддержка от производителя. Тем не менее, имеются недостатки, а именно: невозможность регенерации исходного сырья, что в свою очередь, оправдано высокой производительностью, а также необходимость в расходных материалах (картриджи для фильтров и химические реагенты).

Исходя, из достоинств проекта компании «Alfa laval» и учитывая его недостатки, авторами была предпринята попытка сделать новый шаг в моделировании установки, с учётом перечисленных выше достоинств и недостатков с целью создания технологии импортозамещения.

Проведённые расчёты, в которых рассматривались затраты при работе такой установки от различных источников питания, показали, что одним из ключевых способов снижения себестоимости утилизации продукта является возможность ведения работы стационарно, так как обеспечение автономной полевой работы обходится в три-четыре раза дороже в зависимости от условий эксплуатации (таблица 2).

Таблица 2

Характеристики предлагаемого авторами решения

Название компании	Мощность	Цена	Производительность	Методы очистки
Предлагаемое решение	15 кВт	1 745 200	2 м ³ /ч	Физические, биологические
Цена 1 блока	Цена работы (сеть)	Цена работы (поле)	Полная прибыль	Время окупаемости
300 000	12 318	47 232	400 000	4,4 мес.

Не менее важной особенностью предлагаемой авторами технологии является применение физических методов очистки, что позволит, при переработке, приблизиться к требуемому качеству исходного сырья без потери его структуры, в отличие от биологических и химических методов очистки. Дополнительно разрабатывается технология применения биологических методов утилизации нефтепродуктов на основе торфа с уже культивированными или аборигенными микроорганизмами для утилизации нефтепродуктов до парафинов с большой длиной цепи, которые являются экологически безопасными. Поэтому можно говорить о ресурсоэффективности физических методов переработки и возможности частичной регенерации исходного углеводородного сырья для дальнейшего использования, например, при производстве дорожных покрытий или строительных материалов и т.д. Применение биологического метода в полевых условиях рассматривается в качестве альтернативы, для случаев, когда отсутствует возможность транспортировки переработанного и очищенного продукта с места разлива.

Необходимо отметить, что изменение курса России в развитии производства предполагает использование отечественных компонентов (деталей) в проектировании, как наиболее экономически привлекательных. В результате это позволит значительно снизить себестоимость проекта при его сборке, а также цену готового продукта, без существенной потери в качестве. В связи с этим, стоимость установки относительно действующих шведских и британских аналогов будет заметно ниже.

Несмотря на достаточно широкие границы применимости установки, всё же действуют некоторые ограничения, связанные с температурным режимом, условиями переработки и эффективностью предлагаемого

метода применимо к той или иной ситуации. Так непосредственная переработка на месте аварии с разливом нефти, будет значительно более дешевой, а также может оказаться более эффективной по сравнению с переработкой на стационарном заводе по утилизации, если говорить о небольшом локальном разливе углеводородного сырья.

Авторами были проведены технико-экономические расчеты, для краткосрочной (3 года) и долгосрочной (10 лет) перспектив использования предлагаемого решения и его шведского аналога, при условии использования только физических методов переработки. Себестоимость одного м³ продукта составляла 500 руб. Из всех возможных расходов учитывалась только энергия, необходимая для работы от сети. По сравнению со шведской установкой компании «Alfa laval», предлагаемое авторами решение выигрывает в краткосрочной перспективе (2-3 года), так как прибыль от использования значительно превышает расходы. В долгосрочной перспективе (10 лет и более) разрыв между прибылью от установок не существует (таблица 3).

Таблица 3

Сравнение размеров прибыли и объемов работы в краткосрочной и долгосрочной перспективе

Параметры	Alfa laval (1 установка)	ОАО «МЫ» (4 установки)
Производительность установок (м ³ /ч)	9	8
Расходы (установка и энергия, 3 года)	14 244 160 руб.	6 595 520 руб.
Полная прибыль (3 года)	25 920 000 руб.	23 040 000 руб.
Объем переработанного (3 года)	51 840 м ³	46 080 м ³
Расходы (установка и энергия, 10 лет)	17 147 200 руб.	7 563 200 руб.
Полная прибыль (10 лет)	86 400 000 руб.	76 800 000 руб.
Объем переработанного (10 лет)	172 800 м ³	153 600 м ³

Таким образом, подводя итог, следует отметить, во-первых, что предлагаемое нами решение обладает низкой стоимостью, относительно европейских аналогов. Во-вторых, благодаря мобильности и малому числу необходимого обслуживающего персонала на одну установку (до трёх человек, включая оператора) становится возможным ликвидировать последствия разлива на месте методами *in situ*, что позволяет значительно снизить затраты, относительно применяющихся методов *ex situ*. В-третьих, дальнейшая разработка и постановка серийного производства, при необходимом финансировании, позволит дать квалифицированным специалистам новые рабочие места, а также решить проблему небольших локальных разливов, находящихся далеко от крупных нефтеперерабатывающих предприятий. И наконец, в-четвёртых, производительность установки достаточна для того, чтобы полностью утилизировать отходы небольшого нефтеперерабатывающего предприятия. А значит, компаниям не нужно искать место для захоронения отходов и платить штрафы в случае нарушения целостности контейнера с захороненными нефтепродуктами.

Литература

1. Сайт РБК. [Электронный ресурс]: РосБизнесКансалдинг / Электрон. журн. М., 2000. URL: http://t.rbc.ru/tyumen_freeneews/19/11/2014/956527.shtml (дата обращения 27.01.15).
2. Независимая газета. [Электронный ресурс]: Электрон. журн. М., 2000. URL: http://www.ng.ru/ng_energiya/2014-12-09/11_vred.html (дата обращения 27.01.15).
3. Установка Storm-15. [Электронный ресурс]: Сайт компании «Man oil group» . URL: <http://www.manoilgroup.com/media/storm-15-ru.pdf> (дата обращения 17.09.14).
4. Пат. 94012433 Российская Федерация, МПК Н 04 В 1/38, Н 04 J 13/00. Способ переработки нефтяных шламов и обезвреживания грунтов / Зоркин В.А., Бушуева Н.Н., Побединский Н.А., Безносков В.Н., Чевардова Н.П., Айсин Е.Х., Моисеев П.А., Чалченко В.П.; заявитель и патентообладатель Зоркин В.А., Бушуева Н.Н., Побединский Н.А., Безносков В.Н., Чевардова Н.П., Айсин Е.Х., Моисеев П.А., Чалченко В.П. - № 94012433/26; заявл. 08.04.94; опубл. 20.08.96, Бюл. № 36 (II ч.). – 3 с.
5. Пат. 2434051 Российская Федерация, МПК Н 04 В 1/38, Н 04 J 13/00. Передвижная модульная установка для утилизации нефтешламов и отходов производства нефти и газа / Ильин Р.Ю., Лукьянов А.С., Серегин С.Н., Захарьев Г.Г., Магзанов С.И. Сидоренко В.Н.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество Русэкопроект - № 2000131736/09; заявл. 11.06.10; опубл. 20.11.11, Бюл. № 32 (II ч.). – 3 с.
6. Плешакова Е.В. Автореферат Эколого-функциональные аспекты микробной ремедиации нефтезагрязненных почв, доктор биол. наук. – Саратов, 2010. – 47 с.
7. Советский энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохоров. - М.: Советская Энциклопедия, 1981. - 1600 с.
8. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. – Санкт-Петербург: Недра, 2009. – 827 с.
9. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 383 с.
10. Глазковская М.А. Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. - 264 с.
11. Гриценко А.И. Экология. Нефть и газ. - М.: Наука, 1997. - 598 с.
12. Петров А. А. Углеводороды нефти. - М.: Наука, 1984. - 263 с.

13. Шилина А.И. Моделирование физико-химического превращения бенз(а)пирена в аэрозольной фазе // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - 1985. - №5. - С. 128-142.
14. Панов Г. Е. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности. - М.: Недра, 1986. - 244 с.
15. Киреева Н.А. Состояние комплекса актиномицетов нефтезагрязненных почв // Вестник Башкирского университета. - 1996. - № 1. - С. 42-45.
16. Костерин А.В., Софинская О.А. Эффект влажности и верхнего техногенно незагрязненного слоя почвы в биодegradации тридекана // Вестник СамГУ. – 2004. – №7. - С. 828 – 836.
17. Нечаева И.А. Автореферат Биодegradация углеводородов нефти психротрофными микроорганизмами-деструкторами, канд. биол. наук. – Пушино, 2009. – 175с.
18. Саксонов М.А. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. - Иркутск: Иркут. Ун-т, 2005. - 114 с.
19. Пиковский Ю.И. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // Почвоведение. - № 9. -2003. - С. 1132-1140.
20. Митчелл Дж. Акватметрия. - М.: Химия, 1980. -С.600.
21. Проскуряков В.А. Химия нефти и газа. - СПб.: Химия, 1995. – С. 448.
22. Берне Ф.Ж. Водоочистка. – М.: Химия, 1997. – 288с.
23. Мухина Е. А. Физико-химические методы анализа. — М.: Химия, 1995. – 415 с.
24. Орлов Д.С., Васильевская В.Д. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв. – М.: Моск. Ун-т, 1994. – 272 с.
25. Реймерс Н.Ф. Природопользование. – М.: Мысль, 1990. – 637с.
26. Шамаева А.А. Автореферат Исследование процессов биоремедиации почв и объектов, загрязненных нефтяными углеводородами, канд. биол. наук. – Уфа, 2007. – 23с.

ВЛИЯНИЕ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК И ЖИРНЫХ СПИРТОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ЛЕТНЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н. С. Яковлев

Научный руководитель, главный научный сотрудник С. Г. Агаев
Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень, Россия

Работа посвящена получению дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами, с использованием процесса депарафинизации в электрическом поле. Депарафинизация нефтепродуктов в электрическом поле осуществляется за счет эффекта электрофореза [3, 5]. Электрические заряды на парафине, обеспечивающие электрофорез, индуцируются за счет введения в сырье депрессорных присадок. Присадки снижают структурную вязкость исходного топлива и облегчают перемещение парафина в электрическом поле. В качестве дополнительного активатора электрофореза предлагается использование высших жирных спиртов [4, 8]. Считается, что высшие жирные спирты, являющиеся сегнетоэлектриками [1], сокращаются с н-алканами и придают им значительные электростатические заряды [4]. Депрессорные присадки, адсорбируясь на поверхности н-алканов [6], за счет синергетического эффекта приводят к возрастанию электростатических потенциалов в системах ВЖС + ДП до 4,9– 5,5 раза [2].

В предлагаемой работе сопоставлены результаты депарафинизации летнего ДТ в зависимости от химического строения депрессорных присадок, их депрессорной эффективности и температуры процесса. Для повышения эффективности процесса использовались жирные спирты фракции C₁₀₋₁₈ (ТУ 38.107119-85).

Использовалось летнее дизельное топливо Антипинского нефтеперерабатывающего завода (г. Тюмень). Исходное дизельное топливо имело температуру застывания минус 10 °С, температуру помутнения – минус 5 °С, плотность при 20 °С 825 кг/м³, вязкость при 20 °С 4,7мм²/с, анилиновую точку 76 °С, 50 % дизельного топлива выкипает при 270°С. Содержание в дизельном топливе углеводородов, образовавших комплекс с карбамидом 20,8 % масс. Электродепарафинизацию дизельного топлива проводили на экспериментальной установке и по методике, описанной в [3 – 5, 8]. Параметры процесса приняты по данным работ [4, 8]. Средняя напряженность электрического поля 10 кВ/см, время осаждения 60 мин. Температура процесса варьировалась в интервале от минус 10 до минус 19 °С. Процесс осаждения парафиновых углеводородов проводили при положительной полярности центрального электрода. Использовались две присадки – присадка Dodiflow-4971 депрессорно-диспергирующего действия [7] и депрессорная присадка ДП-202 [5]. Присадка Dodiflow-4971 представляет собой смесь полимеров в высококипящем растворителе, основу которой составляет сополимеры этилена и винилацетата. Присадка ДП-202 представляет собой продукт конденсации стеариновой кислоты и полиэтиленполиаминов. Содержание этих присадок (таблица) и содержание высших жирных спиртов (ВЖС) принято с учетом работ [4, 8]. Для исходного и депарафинированного дизельного топлива (ДДТ) определяли температуры застывания и помутнения. Эффективность процесса оценивалась по выходу депарафинированного дизельного топлива, по депрессии температуры помутнения и депрессии температуры застывания. В таблице представлены данные по влиянию на показатели процесса депарафинизации совместного присутствия в летнем дизельном топливе присадки Dodiflow-4971 и высших жирных спиртов, присадки ДП-202 и высших жирных спиртов.

Сопоставление результатов депарафинизации дизельного топлива (см. табл.) показывает, что присадка Dodiflow-4971 по выходу депарафинированного дизельного топлива эффективнее присадки ДП-202. Это отмечается как при использовании присадок в чистом виде, так и при их использовании в композиции с высшими жирными спиртами. Эффективность присадок по их влиянию на температуру помутнения депарафинированного топлива приблизительно одинакова. Отмечается зависимость выхода депарафинированного дизельного топлива от содержания в дизельном топливе присадки ДП-202. При